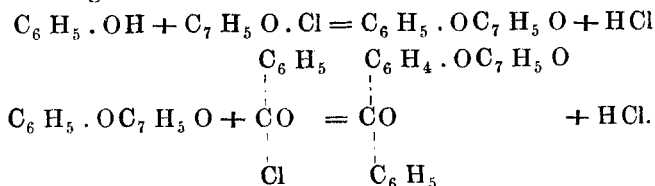


Offenbar gelten für die genetischen Beziehungen des Ketonbenzoats die Gleichungen:



Das reine Keton-Benzoat löst sich nur wenig in kaltem Weingeist und auch nicht leicht in Aether; aus siedendem Weingeist krystallisirt es in weissen, glänzenden Blättchen, in grössern Blättern aus Aether beim Abdunsten der Lösung. Die Krystalle schmelzen bei 112.5° , sind geruch- und geschmacklos. Durch weingeistige Kalilauge wird das Keton bei 100° zersetzt, wobei Benzoesäure und ein noch nicht näher untersuchter Körper, wahrscheinlich Benzoylphenol, entsteht.

Das Oel in der Mutterlauge vom krystallisirten Keton-Benzoat war gleich zusammengesetzt, wie dieses selbst. Gefunden 74.90 und 5.04 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet a. a. O. Wahrscheinlich enthält das Oel, wenigstens nach Analogien zu schliessen, eine mit dem blätterigen Keton isomere und im reinen Zustande wohl feste Substanz. Näheres hierüber wird weiterer Untersuchung vorbehalten.

345. S. Grucarevic und V. Merz: Spaltung einiger Ketone durch Natronkalk.

(Eingegangen am 24. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

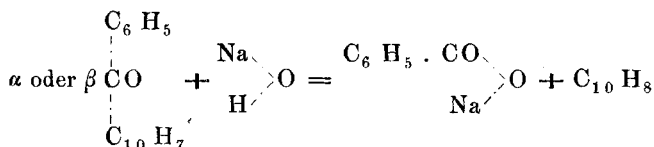
α -Naphthylphenylketon.

Das Keton wurde mit überschüssigem Natronkalk fein zerrieben, dann eingeschmolzen und während 8 Stunden auf circa 350° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Glasrohr von naphthalinähnlichen Blättchen erfüllt. Die Blättchen konnten leicht gesammelt und durch Sublimation gereinigt werden. Sie schmolzen bei 81° , hatten den Geruch und auch sonst alle Eigenschaften des Naphtalins, wonach die Identität mit diesem zweifellos ist. Um auf die hiernach indicirte Benzoesäure zu prüfen, wurde der Natronkalk mit Wasser erschöpft, der Auszug stark eingengt, mit Salzsäure übersättigt (flockige Füllung), dann mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Es hinterblieb eine krystallinische Substanz, welche man aus siedendem Wasser umkrystallisirte, dann sublimirte. Dabei entstanden lange breite Nadeln; sie schmolzen bei 121° , hatten auch sonst die Eigenschaften der Benzoesäure und dieselbe Zusammensetzung. Gefunden 68.55 und 5.08 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, ber. 68.85 und 4.92 pCt.

Ein Theil des Ketons war trotz des langen Erhitzens mit Natronkalk unverändert geblieben.

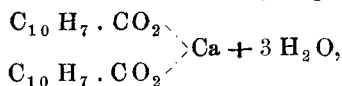
β -Naphthylphenylketon.

Es wurde mit diesem Keton in derselben Weise verfahren, wie mit der α -Verbindung. Auch hier ergaben sich als Spaltungsprodukte: Naphtalin und Benzoesäure. Schmelzpunkte 81° und 121° . Die isomeren Naphthylphenylketone werden demgemäss durchaus übereinstimmend zersetzt.



α -Dinaphthylketon.

Das Keton wurde wie üblich zersetzt. Nach dem Erhitzen war das Rohr von Naphtalinblättchen erfüllt, Schmelzpunkt 81° . Der wässrige Auszug vom Natronkalk lieferte mit überschüssiger Salzsäure weisse krystallinische Flocken; sie wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und dabei in feinen Nadeln erhalten. Die Krystalle schmolzen ungleichmässig — selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Ligroin. Dadurch war eine Mischung von Säuren — zunächst natürlich der beiden isomeren Naphtoesäuren — angedeutet. Das Calciumsalz der β -Naphtoesäure ist bekanntlich viel weniger löslich, wie das Salz der α -Säure. Dem entsprechend wurde das supponirte Säuregemisch in Ammoniak gelöst und in der Hitze mit Chlorcalcium versetzt. Beim Erkalten schossen büschlig gestellte lange Nadeln an, welche sich auch in kochendem Wasser nur schwierig lösten. Lufttrocken enthielt diese Verbindung 12.02 pCt. Wasser, scharf getrocknet 10.22 pCt. Calcium, während das Calcium- β -Naphtooat,

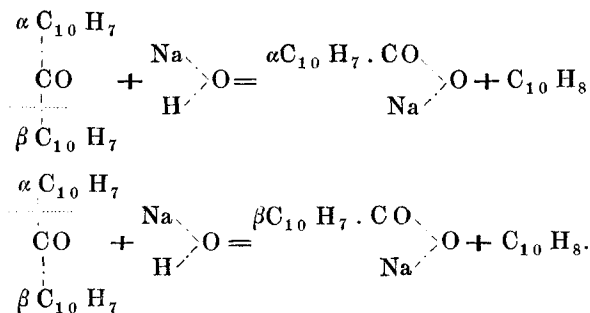


12.39, resp. 10.47 pCt. Wasser und Calcium verlangt. Die aus dem Calciumsalz abgeschiedene Säure schmolz bei constant 181.5° ; angegeben für β -Naphtoesäure 182° .

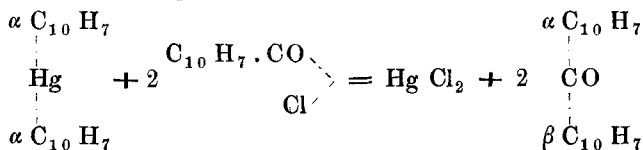
War auch α -Naphtoesäure entstanden, so musste sie in der ersten Mutterlauge vom β -Calciumsalz vorkommen. Zur Mutterlauge gesetzte Salzsäure veranlasste eine reichliche weisse Fällung, welche aus Ligroin mehrfach umkrystallisirt wurde und nun bei 159.5 — 160° schmolz, Schmelzpunkt der α -Naphtoesäure 160° — Wir haben noch das Silbersalz unserer Säure dargestellt (Aufnahme der Säure in überschüssigem Ammoniak, Entfernung des Ueberschusses über Schwefelsäure, Füllen

mit Silberlösung). Es ergab 39.00 pCt. Silber, berechnet für das Silber- α -Naphthoat, $C_{10}H_7 \cdot CO_2 Ag$, 38.71 pCt.

Die Spaltung des α -Dinaphtylketons mit Natronkalk liefert hier-nach ausser Naphtalin sowohl α -, als β -Naphtoesäure; sie legt nahe, dass das sogenannte α -Keton eine α - β -Verbindung sein dürfte:



Um die Constitution der als α - β -Keton vermutheten Verbindung sicher zu stellen, haben wir sie aus Quecksilberdinaphtyl und β -Chlor-naphtoyl zu erhalten gesucht.



Quecksilberdinaphtyl und β -Chlornaphtoyl wurden im Verhältniss von 1 und nicht ganz 2 Molecülen etwa 5 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt; dabei entstand eine braune, nach Naphtalin riechende Masse. Sie wurde mit Natronlauge, dann mit Salzsäure ausgekocht, um Quecksilberverbindungen wegzuschaffen, und schliesslich destillirt. Hierbei resultirte ein röthlichbraunes, ziemlich zähes Oel, welches nach einiger Zeit zur grauen Masse erstarrte. Man löste die Substanz in etwas warmem Chloroform und versetzte hierauf mit Aether; bald schossen kleine, noch dunkle Prismen an, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren entfärbt wurden. Die Krystalle schmolzen, wie das α -Dinaphtylketon bei 134.5 – 135°, hatten überhaupt alle seine Eigenschaften und auch dieselbe Zusammensetzung.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	88.90	89.36
Wasserstoff	5.04	4.96

Aus diesen Resultaten folgt, dass Quecksilberdinaphtyl und β -Chlor-naphtoyl im Sinne der vorangeführten Gleichung wechselwirken, dass ferner das sogenannte α -Dinaphtylketon die α - β -Verbindung ist.

β -Dinaphtylketon.

a) Bei 125.5° schmelzende Modification. Die Zersetzung mit Natronkalk wurde wie üblich vorgenommen. Sie lieferte Naphtalin (Schmelzp. 81°), ausserdem nur β -Naphtoesäure. Wir haben die Säure aus dem wässerigen Auszug vom Natronkalk durch Salzsäure abgeschieden und das charakteristische Calciumsalz dargestellt. Gefunden 11.88 und 10.57 pCt. Wasser und Calcium, ber. a. a. O. Das Calciumsalz und ebenso seine Mutterlaugen lieferten Säure, welche bei 182° schmolz, also reine β -Säure war. α -Säure ist nicht entstanden.

b) Bei 165° schmelzende Modification. Es konnte über nur wenig Substanz verfügt werden. Das Resultat war indessen wie oben. Naphtalin, Schmelzpunkt 81° , und β -Naphtoesäure, Schmelzpunkt 182° ,

Der Theorie nach sind structurverschiedene β_2 und $\alpha\beta$ -Dinaphtylketone nicht denkbar; trotzdem liefern Naphtalin- und β -Chlornaphtoyl zwei unter sich und vom vorerwähnten $\alpha\beta$ -Dinaphtylketon verschiedene Ketone; hiernach scheint, wie beim Zincke'schen Diphenylketon, so auch hier, physikalische Isomerie vorzuliegen. Versuche zur Hebung einer solchen Isomerie sind indessen fruchtlos geblieben. Der Entscheid über die Art der Isomerie wird wohl durch Darstellung passender Derivate zu erlangen sein.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1873.

Correspondenzen.

346. V. v. Richter: Die Chemie auf der vierten russischen Naturforscherversammlung in Kasan.

Am 20. August/1. September dieses Jahres wurde die vierte russische Naturforscherversammlung in der festlich geschmückten Aula der kaiserlichen Universität zu Kasan eröffnet. Ein gewagtes Unternehmen schien es zu sein, als die zuletzt im Jahre 1871 in Kiew versammelten russischen Naturforscher diese Stadt zu ihrem nächsten Versammlungsort erkoren. Bei der entlegenen Lage Kasans im äussersten Osten Europas, nahe der Grenze Asiens, mehrere Tagesreisen von allen Hauptcentren der Cultur und Wissenschaft in Russland entfernt, hiess es ein starkes Vertrauen in die Lebensfähigkeit und Anziehungskraft des jungen Instituts der Naturforscherversammlungen setzen und dem Eifer der Jünger der Wissenschaft manches Opfer zumuthen, als beschlossen wurde, die nächste Versammlung in Kasan abzuhalten. Wenn nun die weite Entfernung gar viele von dem Besuche Kasans abschrecken mochte, so versprach doch andererseits gerade die Reise dahin dem Reiselustigen gar viel des